

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-338711

(43) 公開日 平成10年(1998)12月22日

(51) Int.Cl.⁸ 識別記号

C 0 8 F 8/00

C 0 8 G 81/00

C 0 8 J 3/24

5/00

// C 0 8 L 101:00

F I

C 0 8 F 8/00

C 0 8 G 81/00

C 0 8 J 3/24

5/00

Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-93441

(22) 出願日 平成10年(1998)4月6日

(31) 優先権主張番号 特願平9-94223

(32) 優先日 平9(1997)4月11日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 小林 信弘

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 吉田 雅年

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74) 代理人 弁理士 松本 武彦

(54) 【発明の名称】 熱可逆性架橋体とその用途

(57) 【要約】

【課題】 加熱時の熔融粘度が十分に低く、しかも、熔融粘度の安定性にも優れる熱可逆性架橋体とこれを含むホットメルト樹脂を提供する。

【解決手段】 化合物(A)に基づく部分と化合物

(B)に基づく部分が架橋構造を介して結合されてなる架橋体において、前記架橋構造は、立体障害を有する構造を備えた構造であって、加熱されると架橋構造が切れ、温度が下がると架橋構造が復帰し、加熱で架橋構造が切れたときの熱可逆性架橋体の熔融粘度が、化合物

(A)と化合物(B)がそれぞれ単独であるときに同じ温度で加熱されたときに示す熔融粘度のうちの高い方の熔融粘度の2倍以下にまで低下することを特徴とする熱可逆性架橋体である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】化合物(A)に基づく部分と化合物(B)に基づく部分が架橋構造を介して結合されてなる架橋体において、前記架橋構造は、立体障害を有する構造を備えた構造であって、加熱されると架橋構造が切れ、温度が下がると架橋構造が復帰し、加熱で架橋構造が切れたときの熱可逆性架橋体の熔融粘度が、化合物(A)と化合物(B)がそれぞれ単独であるときに同じ温度で加熱されたときに示す熔融粘度のうちの高い方の熔融粘度の2倍以下にまで低下することを特徴とする熱可逆性架橋体。

【請求項2】前記架橋構造は、加熱されると架橋構造が切れ、温度が下がると架橋構造が復帰し、加熱で架橋構造が切れたときの熱可逆性架橋体の熔融粘度が、化合物(A)と化合物(B)がそれぞれ単独であるときに同じ温度で加熱されたときに示す熔融粘度のうちの高い方の熔融粘度以下にまで低下する請求項1に記載の熱可逆性架橋体。

【請求項3】化合物(A)が1分子中に2個以上の酸基を含有する化合物であり、化合物(B)が1分子中に2個以上のヒンダードアミノ基を含有する化合物であって、前記酸基とヒンダードアミノ基のモル比(酸基/ヒンダードアミノ基)が0.1~1.0である請求項1または2に記載の熱可逆性架橋体。

【請求項4】化合物(A)が、ポリエステル化合物、ポリエポキシ化合物、(メタ)アクリル系ポリマー、スチレン系ポリマー、スチレン系ブロックポリマー、ジエン系ポリマー、オレフィン系ポリマー、エチレン-酢酸ビニル系ポリマーの中から選ばれた少なくとも1つである請求項1から3までのいずれかに記載の熱可逆性架橋体。

【請求項5】(メタ)アクリル系ポリマーがブロックポリマーである請求項4に記載の熱可逆性架橋体。

【請求項6】請求項1から5までのいずれかに記載の熱可逆性架橋体を含むホットメルト樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な熱可逆性架橋体とこの架橋体を含むホットメルト樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂は高温で加熱されると熔融して成形加工が可能な状態となり、温度が下がると使用に耐え得る強度を有する状態となるため、世の中で広く便利に使用されている。しかし、一般に、熱可塑性樹脂の加熱熔融時の粘度は成形加工性を十分に満足させるものであるが、使用温度での熱可塑性樹脂の強度や耐熱性が高くないため、熱可塑性樹脂の使用範囲は限られたものとなっている。

【0003】SIS(スチレン-イソブレン-スチレン)に代表されるブロックポリマーは、常温では高Tg

ポリマーブロックが寄り集まって擬架橋構造を形成し、Tg以上の温度では擬架橋構造が破壊され加工成形が可能となる粘度にまで低下する。そのため、比較的高温での成形加工性と使用温度での強度や耐熱性が両立されたものであるが、その擬架橋構造がポリマー自身のTgに支配されるため、本質的に耐熱性が不足するという問題がある。

【0004】

【本発明が解決しようとする課題】熱可塑性樹脂内部に本格的な熱可逆性架橋構造、すなわち、温度が上がると切れ温度が下がると復帰する架橋構造を導入して、熱可塑性樹脂の上記の問題を解決する提案が、これまで多数なされている。しかし、いずれにも問題がある。特開昭50-139135号公報および特開昭51-19035号公報には、カルボキシル基を有するアクリル系重合体が金属イオンで架橋されてなる熱可塑性樹脂が開示されている。特開昭56-14573号公報には、低分子量ポリイソブレンに無水マレイン酸を付加して金属イオンで架橋された熱可塑性樹脂が開示されている。そして、特開平5-202345号公報には、多価金属により中和されたカルボキシル基を有するアクリル系重合体からなる熱可塑性樹脂が開示されている。これら金属架橋構造を含む熱可塑性樹脂は、SISに代表されるブロックポリマーよりも耐熱性については優れているが、加熱時の熔融粘度が高いこと(金属イオン架橋は比較的強固なため、加熱しても架橋が切れにくいことによる)と、加熱時の熱安定性が低く(特にエステル基がポリマー中に存在する場合、金属が有機高分子間での架橋を形成する触媒的な役割を果たし、有機高分子間に次第に共有結合が形成されることによる)、熔融温度が次第に上昇すると言う問題点がある。

【0005】特開昭58-125774号公報には、多価金属により中和されたカルボキシル基を有するアクリル系重合体とo-メトキシアリール酸とを含む熱可塑性樹脂が記載されている。この熱可塑性樹脂は、上記のような一般的金属イオン架橋体よりも加熱時に熔融粘度が下がる点では効果があるが、非架橋のものと比較すると、架橋体の熔融粘度が高すぎ、この場合もやはり、加熱により次第に共有結合が形成されるため加熱時の熱安定性が悪いという問題点がある。

【0006】特開昭52-65549号公報には、酸基を含有する重合体とアミノ基を含有する重合体の混合物からなる熱可塑性樹脂が記載されている。特開昭56-57865号公報には、(メタ)アクリルアミドとオレフィン系不飽和モノ-またはジカルボン酸を共重合してなる熱可塑性樹脂が記載されている。特開昭57-158275号公報には、分子内にアミノ基を有し、かつ分子末端にカルボキシル基を有するアクリル系ポリマーを主成分とした熱可塑性樹脂が記載されている。これら酸とアミノ基の間で形成されるイオン架橋を利用した熱可

塑性樹脂も、形成されるイオン架橋が強固なため加熱しても架橋が切れにくく溶融粘度が高いこと、また、酸とアミノ基の間で熱不可逆的なアミド結合を形成してしまうため、この場合も加熱時の熱安定性が低いという問題点がある。

【0007】そこで、本発明の課題は、以上の事情に鑑みて、加熱時の溶融粘度が十分に低く、しかも、溶融粘度の安定性にも優れる熱可逆性架橋体とこれを含むホットメルト樹脂を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】発明者らは、上記課題を解決するために種々検討研究した結果、酸基とアミノ基の間で形成される熱可逆的なイオン架橋を構成するアミノ基含有化合物としてヒンダード構造（立体障害構造）を有するアミノ基含有化合物を使用すると、加熱時の溶融粘度が十分に低く、熱安定性も良好であり、しかも、耐熱性や使用温度での強度に優れた熱可逆性架橋体が見出された。

【0009】このようなことが起きる理由は次のように推測される。ヒンダード構造は、立体障害により、酸基とアミノ基の接近を妨げて、適度な距離を持った状態でのイオン架橋を形成するため、加熱により架橋が容易に切れやすく、また、熱不可逆的なアミド結合の形成も妨ぐことが出来る。したがって、本発明にかかる熱可逆性架橋体は、化合物（A）に基づく部分と化合物（B）に基づく部分が架橋構造を介して結合されてなる架橋体において、前記架橋構造は、立体障害を有する構造を備えた構造であって、加熱されると架橋構造が切れ、温度が下がると架橋構造が復帰し、加熱で架橋構造が切れたときの熱可逆性架橋体の溶融粘度が、化合物（A）と化合物（B）がそれぞれ単独であるときに同じ温度で加熱されたときに示す溶融粘度のうちの高い方の溶融粘度の2倍以下にまで低下することを特徴とする。

【0010】前記架橋構造は、加熱されると架橋構造が切れ、温度が下がると架橋構造が復帰し、加熱で架橋構造が切れたときの熱可逆性架橋体の溶融粘度が、化合物（A）と化合物（B）がそれぞれ単独であるときに同じ温度で加熱されたときに示す溶融粘度のうちの高い方の溶融粘度以下にまで低下すると、成形加工性が本質的に優れるようになるため好ましい。

【0011】化合物（A）が1分子中に2個以上の酸基を含有する化合物であり、化合物（B）が1分子中に2個以上のヒンダードアミノ基を含有する化合物であって、前記酸基とヒンダードアミノ基のモル比（酸基/ヒンダードアミノ基）が0.1～1.0であることが出来る。特に限定する訳ではないが、化合物（A）が、ポリエステル化合物、ポリエポキシ化合物、（メタ）アクリル系ポリマー、スチレン系ポリマー、スチレン系ブロックポリマー、ジエン系ポリマー、オレフィン系ポリマー、エチレン-酢酸ビニル系ポリマーの中から選ばれた

少なくとも1つであることが出来る。これらの熱可塑性重合体のうちで、（メタ）アクリル系ポリマーがブロックポリマーであると好ましい。耐熱性が本質的に優れるからである。

【0012】本発明にかかるホットメルト樹脂は、上述の熱可逆性架橋体を含むものである。

【0013】

【発明の実施の形態】この発明において、化合物（A）となり得る化合物は、カルボキシル基、スルホン酸基またはリン酸基を含有する化合物のことであり、架橋構造を形成するという観点からは、1分子中に酸基を2個以上、好ましくは3個以上含有する化合物を指す。その例としては、マロン酸、コハク酸、1,1-シクロプロパンジカルボン酸、1,3-アセトンジカルボン酸、グルタリン酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼラン酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸、イソフタル酸、フタル酸、テレフタル酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、1,2-ベンゼンジカルボン酸、1,3-ベンゼンジカルボン酸、アコニチン酸、1,2,3-プロパントリカルボン酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸などの2価以上のカルボン酸、スルホン酸化合物；（メタ）アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、アリル酢酸、2-スルホエチル（メタ）アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、β-（メタ）アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、β-（メタ）アクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、メタクリロイルエチルホスフェートなどのα,β-不飽和カルボン酸、α,β-不飽和スルホン酸またはα,β-不飽和リン酸を1つの共重合成分として合成される重合体；重合体の分子末端にカルボン酸を有するポリエステル化合物；エポキシ化合物のエポキシ基および/または水酸基と多価カルボン酸とを反応させることにより、カルボキシル基を導入したポリエポキシ化合物；上記α,β-不飽和カルボン酸、α,β-不飽和スルホン酸またはα,β-不飽和リン酸を、1つの共重合成分とするスチレン系ポリマー；無水マレイン酸を付加させることによりカルボキシル基を導入したスチレン系ブロックポリマー；上記α,β-不飽和カルボン酸、α,β-不飽和スルホン酸またはα,β-不飽和リン酸を共重合させた、または無水マレイン酸を付加させることによりカルボキシル基を導入したジエン系ポリマー；上記α,β-不飽和カルボン酸、α,β-不飽和スルホン酸またはα,β-不飽和リン酸を共重合させたオレフィン系ポリマー；上記α,β-不飽和カルボン酸、α,β-不飽和スルホン酸またはα,β-不飽和リン酸を共重合させたエチレン-酢酸

ビニル系ポリマー；などの熱可塑性重合体が挙げられる。

【0014】なお、本発明でいう（メタ）アクリル系ポリマーは、上記 α 、 β -不飽和カルボン酸、 α 、 β -不飽和スルホン酸および α 、 β -不飽和リン酸のうちの少なくとも1つを共重合成成分として合成される重合体の1種で、 α 、 β -不飽和カルボン酸が（メタ）アクリル酸であり、炭素原子数1〜30までのアルキル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート系単量体を共重合成成分として、ラジカル重合で合成される重合体である。

【0015】（メタ）アクリル系ポリマーは、たとえば、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、スチレン等のスチレン系単量体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等のビニルエーテル系単量体；フマル酸、フマル酸のモノまたはジアルキルエステル；マレイン酸、マレイン酸のモノまたはジアルキルエステル；イタコン酸、イタコン酸のモノまたはジアルキルエステル；（メタ）アクリロニトリル、ブタジエン、イソプレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、ビニルケトン、ビニルピリジン、ビニルカルバゾール等のその他単量体を共重合成成分として合成される重合体であってもよい。

【0016】この発明において、化合物（B）となり得る化合物は、アミノ基が結合する原子の一方隣または両隣の原子にかさ高い置換基を有する（立体障害を有することにより、酸基とアミノ基間でのアミド結合生成反応を妨害するような構造を持った化合物である。具体的には、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル基や2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジノール基を有する化合物等が挙げられ、より具体的には、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル）セバケート、ビス（1, 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル）セバケート、テトラキス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル）ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス（1, 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル）ブタンテトラカルボキシレート、ビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル）ジ（トリデシル）-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル）-2-ブチル-2-（3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル）マロネート、1-（2-ヒドロキシエチル）-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6-ビス（2, 2, 6, 6-テトラエチル-4-ビペリジルアミノ）ヘキサン/ジプロモエタン重縮合物、3, 9-ビス〔1, 1-ジメチル-2-（トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4

-ビペリジルオキシカルボニル）ブチルカルボニルオキシ〕エチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、1, 6-ビス（2, 2, 6, 6-テトラエチル-4-ビペリジルアミノ）ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス（2, 2, 6, 6-テトラエチル-4-ビペリジルアミノ）ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1, 5, 8, 12-テトラキス〔2, 4-ビス（N-ブチル-N-（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル）アミノ）-s-トリアジン-6-イル〕-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12-テトラキス〔2, 4-ビス（N-ブチル-N-（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル）アミノ）-s-トリアジン-6-イル〕-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 6, 11-トリス〔2, 4-ビス（N-ブチル-N-（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル）アミノ）-s-トリアジン-6-イルアミノ〕ウンデカン、1, 6, 11-トリス〔2, 4-ビス（N-ブチル-N-（1, 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル）アミノ）-s-トリアジン-6-イルアミノ〕ウンデカンなどの2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジノールと2価から4価のカルボン酸とのエステル化合物もしくは部分エステル化合物や、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルアミンと塩化シアヌルと所望により多価アミンとの縮合物あるいは、N, N-ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル）アルキレンジアミンと塩化シアヌルおよび所望によりアルキルアミンとの縮合物など；2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル（メタ）アクリレートなど、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジノール基を有する単量体を共重合させた重合体；などが挙げられる。

【0017】得られた熱可逆性架橋体の物性は、3級ヒンダードアミノ基含有化合物よりも2級ヒンダードアミノ基含有化合物を用いたものの方が好ましい。上記酸基含有化合物とヒンダードアミノ基含有化合物は、高温で溶融することが必要である。ここで言う高温とは、熱可塑性樹脂の一般的な加工が行われる温度のことであり、100〜250℃が望ましい。

【0018】上記酸基含有化合物とヒンダードアミノ基含有化合物の分子量は、高温で溶融する物であれば特に制限が無く、分子量100程度の低分子量の物から分子量1,000,000程度の高分子量の物までが使用できる。本発明にかかる熱可逆性架橋体の高温での溶融粘度と、同じ温度での化合物（A）および化合物（B）のうちの高い方の溶融粘度の比（熱可逆性架橋体粘度/化合物粘度）は2以下であり、好ましくは1.5以下であり、より好ましくは1以下である。従来のイオン架橋を

用いた架橋体は、熔融状態でもイオン架橋が切れにくい
ため高粘度であり、架橋前後での熔融粘度比は10を超
える。

【0019】本発明に用いられる酸基含有化合物の酸基
とヒンダードアミノ基含有化合物のアミノ基のモル比
(酸基/アミノ基)は、0.1~10であることが好ま
しく、0.3~3.0であることがより好ましい。この
範囲を外れると、架橋点が少な過ぎるために希望する耐
熱性が発揮できにくくなるか、どちらか一方が過剰に存
在するために架橋に関与していない分子が多く発生して
逆に耐熱性の低下が発生し易い。なお、0.3~3.0
であると、効率的に架橋させることができる。

【0020】

【実施例】以下に、この発明の範囲内の実施例と、この
発明の範囲を外れた比較例とを示すが、この発明は下記
実施例に限定されない。以下では、「%」は「重量
%」、「部」は「重量部」を表す。なお、数平均分子量
(Mn)、重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエ
ーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン
換算値で求めた。

【0021】架橋体の特性は以下の方法で測定した。

(試料作成) 架橋体をGPDコーター(由利ロール機
械製)を用い、塗布厚みが25 μ mとなるようにPET
フィルムに熔融塗布して、試料とした。

(保持力) ステンレススチール板に25mm \times 25mmの
接着面積で試料を貼り付け、2kgローラーで1往復圧
着し、所定温度(80 $^{\circ}$ C)でそれぞれ30分間調温した
後、1kgの荷重をかけて落下するまでの時間または2
4時間後のズレ(単位:mm)を測定した。耐熱性は、
落下するまでの時間が長いほど、または、24時間後の
ズレが少ないほど良い。

【0022】(180 $^{\circ}$ C粘度) フローテスターCFT
-500C(島津製作所製)を用い、温度180 $^{\circ}$ C、荷
重10kgf/cm²、ダイ形状0.5mm ϕ \times 1mmの条件で測
定した。脱溶剤後の粘度は重合体溶液を180 $^{\circ}$ Cの減圧
乾燥器で1時間処理したものをを用いて測定した。

(実施例1) 攪拌装置、窒素導入管、滴下ロート、温度
計、冷却管を備えた2リットルの4つ口フラスコにメチ
ルメタクリレート175.5g、アクリル酸3.6g、
テトラエチレングリコールジアクリレート0.9g、酢
酸エチル140gを加え、窒素雰囲気下85 $^{\circ}$ Cまで昇温
した。内温が85 $^{\circ}$ Cに達した後、ペンタエリスリトール
テトラキスチオグリコレート3g、2'-2'-アゾビス
(2-メチルブチロニトリル(ABN-E、日本ヒドラ
ジン工業製)0.54g、酢酸エチル20gを加えて重
合を開始した。重合開始50分、80分後にそれぞれベ
ンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート1.5
g、ABN-E0.27g、酢酸エチル10gを加え
た。140分後、メタクリル酸メチルの重合率は81.
8%に達していた。続いて、この反応液に滴下ロートか

らアクリル酸ブチル411.6g、アクリル酸8.4
g、酢酸エチル400gを2時間かけて滴下した。滴下
終了30分、60分後にそれぞれABN-E0.18
g、酢酸エチル5g加えた。さらに60分後にアゾビス
イソブチロニトリル0.6g、酢酸エチル10gを加え
た。環流下でさらに2時間反応させた後、室温まで冷却
して反応を終了し、酸基を含有するアクリル系星形ブ
ロックポリマーを得た。生成した星形ブロックポリマーの
数平均分子量(Mn)は26,900、重量平均分子量
(Mw)は150,000であった。

【0023】この星形ブロックポリマー100部(固形
分換算)に対して、ヒンダードアミンであるアデカスタ
ブLA-57(旭電化工業製)を5.49部加えてよく
混合し、減圧乾燥器にて溶剤を除去して淡黄色透明の熱
可逆性架橋体を得た。

(実施例2) 添加するヒンダードアミノ基含有化合物の
種類を変えた以外は実施例1と同様にして、熱可逆性架
橋体を得た。

(実施例3) 攪拌装置、窒素導入管、滴下ロート、温度
計、冷却管を備えた2リットルの4つ口フラスコにメチ
ルメタクリレート167.8g、アデカスタブLA-8
7(旭電化工業製)11.2g、テトラエチレングリコ
ールジアクリレート0.9g、酢酸エチル140gを加
え、窒素雰囲気下85 $^{\circ}$ Cまで昇温した。内温が85 $^{\circ}$ Cに
達した後、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコ
レート3g、ABN-E(日本ヒドラジン工業製)
0.54g、酢酸エチル20gを加えて重合を開始し
た。重合開始50分、80分後にそれぞれペンタエリス
リトールテトラキスチオグリコレート1.5g、ABN
-E0.27g、酢酸エチル10gを加えた。120分
後メタクリル酸メチルの重合率は77.2%に達してい
た。続いてこの反応液に滴下ロートからアクリル酸ブチ
ル393.8g、アデカスタブLA-87(旭電化工業
製)26.2g、酢酸エチル400gを2時間かけて滴
下した。滴下終了30、60分後にそれぞれABN-E
0.18g、酢酸エチル5g加えた。さらに60分後に
アゾビスイソブチロニトリル0.6g、酢酸エチル10
gを加えた。環流下でさらに2時間反応させた後、室温
まで冷却し反応を終了し、ヒンダードアミノ基を含有す
るアクリル系星形ブロックポリマーを得た。生成した星
形ブロックポリマーのMnは5,700、重量平均分子
量Mwは12,800であった。

【0024】この星形ブロックポリマー溶液100部に
対して、ピロメリット酸を0.59部加えてよく混合
し、減圧乾燥器で溶剤を除去して黄色の熱可逆性架橋体
を得た。

(実施例4) 添加する酸基含有化合物の種類を変えた以
外は実施例3と同様にして、熱可逆性架橋体を得た。

(実施例5) 実施例3で合成したヒンダードアミノ基含
有星形ブロックポリマー100部に対して、実施例1で

合成した酸基含有星形ブロックポリマーを100部加えてよく混合し、減圧乾燥器にて溶剤を除去して、淡黄色透明の熱可逆性架橋体を得た。

(比較例1、2) 実施例1および3で合成された非架橋の星形ブロック重合体をそれぞれ比較例とした。 *

* (比較例3~6) 表3、4に示した化合物を用いた以外は実施例1と同様の方法で、熱可逆性架橋体を得た。

【0025】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3
化合物(A) (phr)	重合体A ¹⁾ 100	重合体A ¹⁾ 100	ピロメリット酸 0.59
化合物(B) (phr)	アクリル LA-57 ²⁾ 5.49	アクリル LA-77 ⁴⁾ 6.68	重合体B ³⁾ 100
COOH/NH (mol/mol)	1/1	1/1	1/3
80℃保持力 ¹⁾	>24h (ズレ6.5mm)	606分	>24h (ズレ0mm)
180℃粘度 (cps)	12,000	11,600	28,000

1) 落下時間または24時間後に生じたズレの大きさを示した。

2) 実施例1に記載の酸基含有アクリル系星形ブロックポリマー

3) テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブタン
テトラカルボキシレート(旭電化工業製)

4) ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート
(旭電化工業製)

5) 実施例3に記載のヒンダードアミノ基含有アクリル系星形ブロックポリマー

【0026】

【表2】

	実施例4	実施例5
化合物(A) (phr)	1,2,3,4-ブタンジカルボン酸 4.89	重合体A ²⁾ 100
化合物(B) (phr)	重合体B ⁵⁾ 100	重合体B ⁵⁾ 100
COOH/NH (mol/mol)	3/1	1/1
80℃保持力 ¹⁾	252分	684分
180℃粘度 (cps)	14,200	19,200

- 1) 落下時間または24時間後に生じたズレの大きさを示した。
 2) 実施例1に記載の酸基含有アクリル系星形ブロックポリマー
 5) 実施例3に記載のヒンダードアミノ基含有アクリル系星形ブロックポリマー

【0027】

* * 【表3】

	比較例1	比較例2	比較例3
化合物(A) (phr)	重合体A ²⁾ 100	—	重合体A ²⁾ 100
添加物 (phr)	—	重合体B ⁵⁾ 100	酢酸亜鉛2水和物 6.10
COOH/Zn (mol/mol)	—	—	1/1
80℃保持力 ¹⁾	246分	3分	>24h (ズレ0.1mm)
180℃粘度 (cps)	20,400	15,800	407,700

- 1) 落下時間または24時間後に生じたズレの大きさを示した。
 2) 実施例1に記載の酸基含有アクリル系星形ブロックポリマー
 5) 実施例3に記載のヒンダードアミノ基含有アクリル系星形ブロックポリマー

【0028】

【表4】

	比較例4	比較例5	比較例6
化合物(A) (phr)	重合体A ²⁾ 100	重合体A ²⁾ 100	重合体A ²⁾ 100
添加物 (phr)	酢酸亜鉛2水和物 6.10 o-メトキシ安息香酸 4.23	オクタンジアミン 2.00	N,N,N',N'-テトラメチル -1,6-ヘキサジアミン 2.40
COOH/ZnまたはN (mol/mol)	1/1	1/1	1/1
80℃保持力 ¹⁾	>24h (ズレ0.1mm)	294分	216分
180℃粘度 (cps)	87.100	>1,000,000	29,900

1) 落下時間または24時間後に生じたズレの大きさを示した。

2) 実施例1に記載の酸基含有アクリル系星形ブロックポリマー

【0029】上記実施例1～5の熱可逆性架橋体、比較例1、2の重合体および比較例3～6の比較用架橋体の80℃保持力、180℃粘度を表1～4に示した。実施例1、2と比較例1の測定結果から分かるように、実施例1、2の熱可逆性架橋体は化合物(A)の酸基とヒンダードアミンのアミノ基との間で形成されたイオン架橋のために、ヒンダードアミンを加えていない化合物

(A)に比べて、80℃保持力が大きく向上している。また、実施例1、2の熱可逆性架橋体の180℃粘度はヒンダードアミンを加えていない化合物(A)に比べて低く、架橋が完全に切れていることが判る。熱可逆性架橋体の方の熔融粘度が低いのは、該熱可逆性架橋体に含まれている遊離かつ熔融したヒンダードアミンが可塑剤的な働きをしているためであり、より好ましい形態である。

【0030】実施例3、4と比較例2の測定結果から分かるように、実施例3、4の熱可逆性架橋体は化合物

成されたイオン架橋のために、化合物(A)、(B)それぞれ単独のものに比べて80℃保持力が大きく向上している。また、実施例5の熱可逆性架橋体の180℃粘度は両者(A)(B)のうちでより高粘度である化合物(A)よりも低く、架橋が完全に切れていることが判る。

【0032】比較例3の金属架橋を用いた組成物は、実施例1の熱可逆性架橋体よりも80℃保持力が優れているものの、180℃粘度が比較例1の架橋前の樹脂に比べると非常に高く、高温で架橋が完全には切れていないことが判る。比較例4の金属架橋物にo-メトキシ安息香酸を添加した系では、比較例3と比較して180℃粘度がかなり低くなっているものの、まだ架橋前の樹脂の粘度と比較するとかなり高く、こちらも高温で架橋が完全には切れていないことが判る。

【0033】比較例5の1級ジアミンを用いた架橋体は、80℃保持力の向上が若干見られるものの、実施例1、2に比べて劣っている。また、180℃粘度が非常に高く架橋が切れにくいことが判る。また、比較例3～5では、加熱により徐々に粘度が増加し、ついにはゲル化した。

【0034】比較例6の3級ジアミンを用いた架橋体は、80℃保持力の向上が見られず、イオン架橋を形成していないことが判る。

【0035】

【発明の効果】この発明にかかる熱可逆性架橋体ならば、ホットメルト樹脂は、熱可逆性架橋構造が、例えば酸

30

40

50

基とヒンダードアミノ基のアミノ基との間で形成される * であるので、加熱時の溶融粘度が十分に低く、しかも、
イオン架橋に代表されるような、立体障害を有する構造* 溶融粘度の安定性にも優れる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 101:02